

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 81200890.2

22 Anmeldetag: 10.08.81

51 Int. Cl.³: C 08 G 18/80
 C 08 G 18/79, C 09 D 3/72
 C 08 G 18/75

30 Priorität: 13.08.80 DE 3030588

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
17.02.82 Patentblatt 82/7

64 Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

71 Anmelder: CHEMISCHE WERKE HÜLS AG
Postfach 1320
D-4370 Marl 1(DE)

72 Erfinder: Disteldorf, Josef, Dr.
Am Sengenhoff 2a
D-4690 Herne 1(DE)

72 Erfinder: Gras, Rainer, Dr.
An der Ziegelei 91
D-4690 Herne 2(DE)

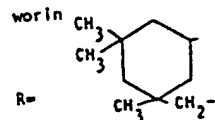
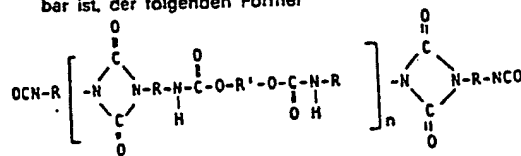
72 Erfinder: Schnurbusch, Horst, Dr.
Overwegstrasse 36
D-4690 Herne 1(DE)

74 Vertreter: Steil, Hanna, Dipl.-Chem.
RSP PATENTE - PB 40 Herzogstrasse 28 Postfach 2840
D-4690 Herne 2(DE)

54 Verfahren zur Herstellung von blockierungsmittelfreien Polyurethan-Pulverlacken mit hoher Lagerstabilität, die oberhalb 120 Grad C härter sind sowie die danach hergestellten Polyurethan-Pulverlacke.

55 Ein Verfahren zur Herstellung von blockierungsmittelfreien Polyurethan-Pulverlacken mit hoher Lagerstabilität, die oberhalb 120°C härter sind auf Basis von linearen Uretidiongruppen aufweisende Polyisocyanat-Additionsprodukte mit endständig unblockierten NCO-Gruppen und Polyolen, wobei

a. lineare Uretidiongruppen aufweisende, endständig unblockierte Isophorondiisocyanat-Diol-Polyadditions-Produkte, deren uretidionhaltiges Isophorondiisocyanat in der Hitze zu >98 % in Isophorondiisocyanat rückspaltbar ist, der folgenden Formel



n ≥ 1 und

R' = zweiwertiger, aliphatischer, cycloaliphatischer, araliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest des Diols bedeuten,

mit einem NCO/OH-Verhältnis von 1 : 0,5 bis 1 : 0,9, insbesondere 1 : 0,6 bis 1 : 0,8, einem Uretidion: Diol-Molverhältnis 2 : 1 bis 6 : 5, vorzugsweise 3 : 2 bis 5 : 4, einem Gehalt an freiem Isocyanat bis 8 Gew.% und vorzugsweise <5 Gew.%, Molekulargewichten zwischen 500 und 4000, vorzugsweise zwischen 1450 und 2800, und Schmelzpunkten ≥ 70°C bis ≤ 130°C, vorzugsweise 85°C bis 120°C mit

b. Polyhydroxylverbindungen mit einer OH-Funktionalität von ≥ 2,2 bis ≤ 3,5, vorzugsweise 2,5 bis 3,4, einem mittleren Molekulargewicht von 2000 - 4500, vorzugsweise 2300 - 3900, einer OH-Zahl von 30 bis 100 mg KOH/g, vorzugsweise 40 - 80 mg KOH/g, einer Viskosität von <80 000 mPa·s, vorzugsweise <30 000 mPa·s bei 160°C und Schmelzpunkten zwischen ≥ 65°C und ≤ 120°C, vorzugsweise 75°C - 100°C, und mit

/...

EP 0 045 994 A1

Croydon Printing Company Ltd.

c. in der Polyurethanchemie üblichen Additiv zugesetzt werden, und das Mengenverhältnis von a. und b. so gewählt wird, daß das NCO OH-Verhältnis zwischen 0,8 : 1 bis 1,2 : 1 liegt.

Ferner die nach dem Verfahren hergestellten blockierungsmittelfreien Polyurethan-Pulverlacke.

Verfahren zur Herstellung von blockierungsmittelfreien
Polyurethan-Pulverlacken mit hoher Lagerstabilität, die
oberhalb 120 °C härtbar sind sowie die danach hergestellten
Polyurethan-Pulverlacke

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von blockierungsmittelfreien Polyurethan-Pulverlacken mit ausgezeichneter Lagerstabilität, die oberhalb 120 °C zu harten, elastischen, schlagzähen und wetterstabilen Lackfilmen aushärten,
5 sowie die danach hergestellten Polyurethan-Pulverlacke.

Bereits in der DE-OS 24 20 475 werden Polyurethan-Pulverlacke beschrieben, die durch Reaktion Uretdiongruppen aufweisender Polyisocyanate mit Polyolen hergestellt werden. Allerdings be-
schränken sich die Beispiele ausschließlich auf Uretdion-

10 Toluylendiisocyanat und Uretdion-Hexamethyldiisocyanat. Außerdem ist es hier notwendig, durch monofunktionelle Reaktionspartner den höherfunktionellen Anteil der Vernetzer zu kompensieren, d.h. daß die Uretdion/Isocyanurat-Gemische zunächst linearisiert werden müssen.

15 Gemäß DE-OS 25 02 934 ist es bekannt, Polyurethan-Pulverlacke herzustellen, indem latente, gleichzeitig Uretdiongruppen und mit Blockierungsmittel blockierte Isocyanatgruppen enthaltende Polyisocyanate mit Polyolen gehärtet werden. Aufgrund der verwendeten Blockierungsmittel treten während der Härtung nach
20 wie vor mehr oder minder große Umweltbelästigungen auf. Außerdem spielt in diesem Fall die Funktionalität der Vernetzerkomponente keine Rolle bei der Lackaufbereitung.

Mit den zum Stand der Technik zählenden Dimerisierungskatalysatoren (tert. Phosphine) war es bis jetzt nicht möglich, ein isocyanurat-
25 freies Uretdion des Isophorondiisocyanat (IPDI) herzustellen.

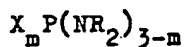
Ein nach DE-OS 16 70 720 bzw. DE-OS 19 34 763 hergestelltes Uretdion-Isophorondiisocyanat enthält je nach Reaktionsbedingungen noch ca. 20 - 40 Gew.-% des trimeren IPDI (Isocyanurat-Isophorondiisocyanat).

- 5 Es ist daher nicht überraschend, daß bisher keine blockierungsmittelfreien Polyurethan-Pulverlacke bekannt sind, die aus linearen Uretdiongruppen aufweisenden Isophorondiisocyanat-Polyadditionsprodukten mit endständigen unblockierten NCO-Gruppen und Polyolen aufgebaut sind, da die Voraussetzung für die Herstellung der genannten Uretdiongruppen aufweisenden Polyadditionsverbindungen darin besteht, daß das zur Kettenverlängerung mit Diolen eingesetzte Uretdion-Diisocyanat eine NCO-Funktionalität von 2 besitzt. Bei einer NCO-Funktionalität des Uretdion-Diisocyanats von > 2 muß bei dessen Umsetzung mit Diolen bereits 15 mit zumindest teilweiser Gelierung gerechnet werden.

Für eine gezielte Weiterreaktion mit Diolen zur Herstellung von wertvollen Ausgangsverbindungen für die Polyurethanchemie (Bindemittelkomponente von blockierungsmittelfreien PUR-Pulvern) kommt das bekannte isocyanurathaltige Uretdion-Isophorondiisocyanat nicht in Frage.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen blockierungsmittelfreien Polyurethan-Pulverlacke wurde erst dadurch möglich, daß es gelang, einen Katalysator für die Dimerisierung von IPDI zu finden, der die Herstellung eines praktisch isocyanuratfreien 25 Uretdion-Isophorondiisocyanats, welches in der Hitze zu über 98 % wieder in IPDI rückspaltbar ist, gestattet.

Die Herstellung dieses uretdionhaltigen Isophorondiisocyanats ist nicht Gegenstand dieser Patentanmeldung. Sie erfolgt dadurch, daß man Isophorondiisocyanat gegebenenfalls in einem 30 inerten organischen Lösungsmittel mit Hilfe eines Katalysators der allgemeinen Formel



wobei

$m = 0, 1, 2$

$X = Cl, OR, R$

$R =$ gleiche oder verschiedene Alkyl-, Aralkyl-, gegebenenfalls alkylsubstituierte Cycloalkylreste und 2 ($R - 1 H$) Bestandteile eines gemeinsamen Ringes bedeuten

bei Temperaturen von $0 - 80^{\circ}C$, vorzugsweise $10 - 30^{\circ}C$ dimerisiert, und das gebildete 1,3-Diazacyclobutandion-2,4 nach einem Umsatz von $5 - 70$, vorzugsweise $20 - 50\%$, ohne vorgehende Desaktivierung des Katalysators aus dem Reaktionsgemisch durch Dünnschichtdestillation als Rückstand sowie Katalysator und Monomeres als Destillat isoliert.

Aus diesem reinen uretdionhaltigen Isophorondiisocyanat erfolgt mit Diolen die Polyadduktbildung, die hier ebenfalls nicht beansprucht wird.

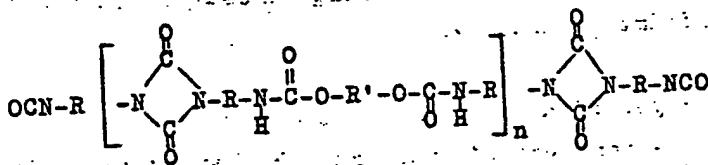
Außerdem wurde die Herstellung der erfindungsgemäßen blockierungsmittelfreien Polyurethan-Pulverlacke auch erst dadurch möglich, daß es gelang, Polyhydroxylverbindungen herzustellen, die aufgrund ihrer physikalischen und chemischen Kenndaten eine Gelierung verhindern und durch die niedrige Schmelzviskosität einen guten Verlauf der Lackfilme garantieren.

Es wurde also nun gefunden, daß man äußerst hochwertige Polyurethan-Pulverlacke dann erhält, wenn man als Vernetzer bestimmte, isocyanurfreie, uretdiongruppenhaltige Isophorondiisocyanat-Polyadditionsaddukte in Verbindung mit Polyhydroxylverbindungen niedriger Schmelzviskosität und limitierter OH-Funktionalität einsetzt, die im wesentlichen frei von unter Einbrennbedingungen abspaltbaren flüchtigen Isocyanat-Blockierungsmitteln sind. Diese erfindungsgemäßen Überzugsmittel besitzen zudem den Vorzug, auch in hohen Schichtdicken Lackierungen zu ergeben, ohne daß Filmstörungen, wie Blasen- und Nadelstichbildungen auftreten.

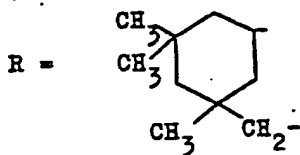
Die Tatsache, daß während des Härtungsprozesses keine Blockierungsmittel frei werden, stellt einen sehr großen Vorteil dar. Die physiologischen Reizungen des Arbeitspersonals werden vermieden, auf Vorrichtungen zur Beseitigung von Geruchsbelästigungen kann verzichtet werden, das Umweltproblem ist damit nahezu unbunden und außerdem ist der ökonomische Gesichtspunkt nicht zu vernachlässigen, nämlich insofern, als alle eingesetzten Komponenten vollständig im Lackfilm eingebaut werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von blockierungsmittelfreien Polyurethan-Pulverlacken mit hoher Lagerstabilität, die oberhalb 120 °C härtbar sind, auf Basis von linearen Uretidiongruppen aufweisenden Polyisocyanat-Additionsprodukten mit endständig unblockierten NCO-Gruppen und Polyolen, dadurch gekennzeichnet, daß

- 15 a. lineare Uretidiongruppen aufweisende, endständig unblockierte Isophorondiisocyanat-Diol-Polyadditions-Produkte, deren uretidionhaltiges Isophorondiisocyanat in der Hitze zu > 98 % in Isophorondiisocyanat rückspaltbar ist, der
20 folgenden Formel



worin



n ≥ 1 und

- 25 R' = zweivertiger, aliphatischer, cycloaliphatischer, araliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest des Diols bedeuten,

mit einem NCO/OH-Verhältnis von 1 : 0,5 bis 1 : 0,9, insbesondere 1 : 0,6 bis 1 : 0,8, einem Urettdion/Diol-Molverhältnis 2 : 1 bis 6 : 5, vorzugsweise 3 : 2 bis 5 : 4, einem Gehalt an freiem Isocyanat bis 8 Gew.-% und vorzugsweise < 5 Gew.-%, Molekulargewichten zwischen 500 und 4000, vorzugsweise zwischen 1450 und 2800 und Schmelzpunkten $\geq 70^{\circ}\text{C}$ bis $\leq 130^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise 85°C bis 120°C mit.

5
10
15
b. Polyhydroxylverbindungen mit einer OH-Funktionalität von $\geq 2,2$ bis $\leq 3,5$, vorzugsweise 2,5 bis 3,4, einem mittleren Molekulargewicht von 2000 - 4500, vorzugsweise 2300 - 3900, einer OH-Zahl von 30 bis 100 mg KOH/g, vorzugsweise 40 - 80 mg KOH/g, einer Viskosität von 80000 mPa·s, vorzugsweise 30000 mPa·s bei 160°C und Schmelzpunkten zwischen $\geq 65^{\circ}\text{C}$ und $\leq 120^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise 75°C - 100°C , und mit

c. in der Polyurethanchemie üblichen Additiven umgesetzt werden, wobei das Mengenverhältnis von a. und b. so gewählt wird, daß das NCO/OH-Verhältnis zwischen 0,8 : 1 bis 1,2 : 1 liegt.

20 Zu den üblichen Additiven gehören beschleunigende Katalysatoren, Pigmente, Farbstoffe und Füllstoffe. Die Katalysatoren werden in Mengen von 0,05 - 1,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 - 0,5 Gew.-%, zugesetzt. Der Füllgrad ist hoch, er kann bis zu 60 Gew.-%, vorzugsweise bis 50 Gew.-%, liegen.

25 Weiterer Gegenstand der Erfindung sind die wie beansprucht hergestellten Polyurethan-Pulverlacke.

Ein Urettdion des IPDI mit hohem Reinheitsgehalt wird erhalten, wenn man IPDI gegebenenfalls in einem inerten organischen Lösungsmittel in Anwesenheit bestimmter Katalysatoren bei
30 Temperaturen von $0 - 80^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise $10 - 30^{\circ}\text{C}$ dimerisiert,

wobei man ohne vorherige Desaktivierung des Katalysators bei einem Umsatz von 5 - 70 %, vorzugsweise 40 - 60 %, das gebildete Urettdion-Isophorondiisocyanat aus dem Reaktionsgemisch durch Dünnschichtdestillation als Rückstand sowie Katalysator und

5 Monomeres im Destillat isoliert.

Bei den Katalysatoren handelt es sich um Verbindungen der Formel



deren Bedeutung bereits vorstehend erklärt wurde.

- 10 Das isocyanuratfreie Urettdion des Isophorondiisocyanats ist bei Raumtemperatur hochviskos ($> 10^6$ mPa·s; bei 60 °C/ $13 \cdot 10^3$ mPa·s, bei 80 °C $1,4 \cdot 10^3$ mPa·s). Sein NCO-Gehalt liegt im Bereich von 16,8 - 18 % NCO; d.h. daß mehr oder minder hohe Anteile an Polyurettdion des IPDI im Reaktionsprodukt vorliegen müssen.
- 15 Der Monomergehalt liegt bei < 1 %. Der NCO-Gehalt des Reaktionsproduktes nach dem Erhitzen auf 180 - 200 °C beträgt 37,1 - 37,7 % NCO.

Das isocyanuratfreie Urettdion-Isophorondiisocyanat wird mit Diolen in einem NCO / OH-Verhältnis von 1 : 0,5 bis 1 : 0,9,

- 20 vorzugsweise 1 : 0,6 - 1 : 0,8, zu dem Polyadditionsprodukt umgesetzt. Man kann dabei so arbeiten, daß das Glykol in einem Guß oder durch allmähliches Eintragen in das Urettdion-Isophorondiisocyanat zugefügt wird.

Beispiele derartiger Diole sind Ethylenglykol, Propylen-

- 25 (1,2) und -(1,3)-glykol, 2-Ethyl-hexandiol-(1,3), Hexandiol-(1,6), Oktandiol-(1,8), Neopentylglykol, 1,4-Bishydroxymethylcyclohexan, 3(4), 8(9)-Bishydroxy-methyltricyclodecan, 2-Methylpropandiol-(1,3),

3-Methylpentandiol-(1,5), ferner Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Dipropylenglykol und Dibutylen-glykol. Bevorzugt findet Butylendiol -(1,4) als verknüpfendes Diol zum Aufbau Verwendung.

5

- Zur Herstellung des Polyadditionsproduktes werden die Reaktions-partner in den angegebenen Mengenverhältnissen gemischt. Im all-gemeinen wird die uretdionhaltige Isocyanatkomponente vorgelegt und das Diol zugegeben. Die Reaktion kann in Substanz oder auch
- 10 in Gegenwart geeigneter Lösungsmittel durchgeführt werden. Geeig-nete Lösungsmittel sind z.B. Benzol, Toluol, Methyl- bzw. Ethyl-glykolacetat, Dimethylformamid, Xylol und andere aromatische oder aliphatische Kohlenwasserstoffe; auch Ketone, wie Aceton, Methylbutylketon, Methylisobutylketon, Cyclohexanon und chlo-
- 15 rierte aromatische und aliphatische Kohlenwasserstoffe sowie beliebige Gemische dieser und anderer inerter Lösungsmittel. Die Umsetzung wird im allgemeinen bei Temperaturen von 50 - 120 °C, vorzugsweise 60 - 90 °C, durchgeführt. Die Reaktions-komponenten werden so lange bei den angegebenen Temperaturen
- 20 erhitzt, bis alle OH-Gruppen unter Bildung von Urethangruppen umgesetzt sind. Dies dauert je nach Reaktionstemperatur 0,5 - 4 h. Es können auch die Isocyanat-Polyaddition beschleunigenden Kata-lysatoren mitverwendet werden, wobei bevorzugt organische Zinn-verbindungen, wie Zinn-II-acetat, Zinn-II-octoat, Zinn-II-laurat,
- 25 Dibutyl-zinnndiacetat, Dibutylzinn-dilaurat, Dibutyl-zinnmaleat oder Dioctylzinndiacetat als Katalysatoren Verwendung finden. Die Katalysatoren werden im allgemeinen in einer Menge zwischen 0,01 und 0,5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der einge-setzten Reaktanten, eingesetzt.
- 30 Die Aufarbeitung der Reaktionsansätze erfolgt in der Regel so, daß man die Uretdion-Polyadditionsprodukte vom gegebenenfalls mitverwendeten Lösungsmittel befreit. Das kann durch einfaches Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erfolgen. Besonders ge-eignet zur Beseitigung des Lösungsmittels ist die Schmelzextrusion
- 35 in einer Ausdampfschnecke.

Der Gesamt-NCO-Gehalt wird durch Titration mit Di-n-butylamin bestimmt, während durch Titration mit Di-sek-butylamin der Gehalt an freien NCO-Gruppen ermittelt wird.

- Die erfindungsgemäß eingesetzten uretdionhaltigen Isophoron-
- 5 diisocyanat-Polyadditionsprodukte sind mahlbar bzw. pulverisierbar und lassen sich in dieser Form in Reaktionspartnern homogen verteilen. Ein großer Vorteil ist, daß diese Uretidion-Polyadditionsprodukte Reaktivpulver darstellen, die mit Reaktionspartnern definierte Vernetzungsreaktionen eingehen können und
- 10 dabei keine Blockierungsmittel abspalten. Als Reaktionspartner kommen Verbindungen in Frage, die solche funktionellen Gruppen tragen, die sich mit Isocyanatgruppen während des Härtungsprozesses in Abhängigkeit von der Temperatur und Zeit umsetzen, z.B. Hydroxy-, Carboxyl-, Mercapto-Amino-, Amid-, Urethan- und
- 15 (Thio) Harnstoffgruppen. Als Polymere können Polymerisate, Polykondensate und Polyadditionsverbindungen eingesetzt werden.

- Bevorzugte Komponenten sind in erster Linie Polyether, Polythioether, Polyacetale, Polyamide, Polyesteramide, Epoxidharze mit Hydroxylgruppen im Molekül, Phenol/Formaldehyd-Harze, Aminoplaste
- 20 und ihre Modifizierungsprodukte mit polyfunktionellen Alkoholen, Anilin/Formaldehyd-Harze, Polyazomethine, Polyurethane, Polyharnstoffe und Polythioharnstoffe, Polysulfonamide, Melaminabkömmlinge, Celluloseester und -Ether, teilweise verseifte Homo- und Copolymerisate von Vinylestern, teilweise acetalisierte Poly-
- 25 vinylalkohole, insbesondere aber Polyester und Acrylatharze.

- Die erfindungsgemäß eingesetzten hydroxylgruppenhaltigen Polymeren haben eine OH-Funktionalität von $\geq 2,2$ bis $\leq 3,5$, vorzugsweise 2,5 - 3,4, Hydroxylzahlen zwischen 30 und 100 mg KOH/g, vorzugsweise 40 - 80 mg KOH/g, Viskositäten < 80000 mPa·s, vor-
- 30 zugsweise < 30000 mPa·s bei 160 °C und Schmelzpunkte von ≥ 65 °C bis ≤ 130 °C, vorzugsweise 75 - 100 °C.

In der folgenden Aufzählung werden bevorzugte Komponenten genannt:

- Für die Herstellung von Polyestern bevorzugte Carbonsäuren können aliphatischer, cycloaliphatischer, aromatischer und/oder
- 5 heterocyclischer Natur sein und gegebenenfalls, z.B. durch Halogenatome, substituiert und/oder ungesättigt sein. Als Beispiele hierfür seien genannt: Bernsteinsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Phthalsäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure, Trimellithsäure, Pyromellithsäure, Tetra-
 - 10 hydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Di- und Tetrachlorphthalsäure, Endomethylen-tetrahydrophthalsäure und ihr Hexachlorderivat, Glutarsäure, Maleinsäure, Fumarsäure bzw. - soweit zugänglich - deren Anhydride, dimere und trimere Fettsäuren, wie Ölsäure, gegebenenfalls in Mischung mit monomeren Fettsäuren, Terephthal-
 - 15 säuredimethylester, Terephthalsäure-bis-glykolester, weiterhin cyclische Monocarbonsäuren, wie Benzoesäure, tert.-Butylbenzoesäure oder Hexahydrobenzoesäure. Als mehrwertige Alkohole kommen z.B. Ethylenglykol, Propylen-glykol-(1,2) und -(1,3), Butylen-glykol-(1,4)- und -(2,3), Di- β -hydroxyethylbutandiol, Hexandiol-
 - 20 (1,6), Octandiol-(1,8), Neopentylglykol, Cyclohexandiol, 1,4-Bis-(hydroxymethyl)-cyclohexan, 2,2-Bis-(4-hydroxy-cyclohexyl)-propan, 2,2-Bis-(4-(β -hydroxyethoxy)-phenyl)-propan, 2-Methyl-1,3-propandiol, Glycerin, Trimethylolpropan, Hexantriol-(1,2,6), Butantriol-(1,2,4), Tris-(β -hydroxyethyl)-isocyanurat, Trimethylol-
 - 25 ethan, Pentaerythrit, Chinit, Mannit und Sorbit, Formose und deren Hydroxyalkylierungsprodukte, Methylglykosid, ferner Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Polyethylenglykole, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Polypropylen-glykole, Dibutylenglykol, Polybutylenglykole und Xylenglykol
 - 30 in Frage. Auch Mono- und Polyester aus Lactonen, z.B. ϵ -Caprolacton oder Hydroxycarbonsäuren, wie z.B. Hydroxypivalinsäure, ω -Hydroxydecansäure, ω -Hydroxycapronsäure, Thioglykolsäure, können eingesetzt werden; Polyester aus den oben erwähnten Poly-

carbonsäuren bzw. deren Derivate und Polyphenolen, wie Hydrochinon, Bisphenol-A, 4,4'-Dihydroxybiphenyl oder Bis-(4-hydroxyphenyl)-sulfon; mit Fettsäuren modifizierte Polyester ("Ölalkyde") sowie natürlich vorkommende gesättigte 5 oder ungesättigte Polyester, ihre Abbauprodukte oder Umesterungsprodukte mit Polyolen, wie Rizinusöl, Tallöl, Sojaöl, Leinöl; Polyester der Kohlensäure, die aus Hydrochinon, Diphenylolpropan, p-Xylylenglykol, Ethylenglykol, Butandiol oder Hexandiol-1,6 und anderen Polyolen durch übliche Kondensationsreaktionen, z.B. mit Phosgen oder Diethyl- bzw. Diphenylcarbonat, 10 oder aus cyclischen Carbonaten, wie Glykolcarbonat oder Vinylidencarbonat, durch Polymerisation in bekannter Weise erhältlich sind; Polyester der Kieselsäure; Polyester der Phosphonsäuren, z.B. aus Methan-, Ethan-, β -Chlorethan-, Benzol- oder Styrolphosphonsäure, -phosphonsäureester und Polyalkoholen oder Polyphenolen 15 der oben genannten Art; Polyester der phosphorigen Säure aus Phosphorigsäure, Phosphorigsäureestern, -esteramiden oder -esterchloriden und Polyalkoholen, Polyetheralkoholen und Polyphenolen; Polyester der Phosphorsäure, z.B. aus Polyestern 20 der phosphorigen Säure durch Oxidation oder durch Umesterung von Phosphorsäureestern mit Polyalkoholen oder Polyphenolen; Polyester der Borsäure; Polysiloxane, wie z.B. die durch Hydrolyse von Dialkyldichlorsilanen mit Wasser und nachfolgende Behandlung mit Polyalkoholen oder die durch Anlagerung von 25 Polysiloxandihydriden an Olefine, wie Allylalkohol oder Acrylsäure, erhältlichen Produkte.

Bevorzugte Polyester sind z.B. auch die Reaktionsprodukte von Polycarbonsäuren und Glycidylverbindungen, wie sie z.B. in der DE-OS 24 10 513 beschrieben sind.

Beispiele für Glycidylverbindungen, die verwendet werden können, sind Ester des 2,3-Epoxy-1-propanols mit monobasischen Säuren, die 4 bis 18 Kohlenstoffatome haben, wie Glycidylpalmitat, Glycidyllaurat und Glycidylstearat; Alkylenoxide mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen, wie Butylenoxid und Glycidylether, wie Octylglycidylether.

Als Dicarbonsäuren können bei diesem Verfahren sämtliche nachstehend unter II im folgenden aufgeführte Polycarbonsäuren verwendet werden. Monocarbonsäuren, welche beispielsweise unter III aufgeführt sind, können ebenfalls eingesetzt werden.

Bevorzugte Komponenten sind auch monomere Ester, z.B. Dicarbonsäure-bis-(hydroxylalkyl)ester, Monocarbonsäureester von mehr als 2-wertigen Polyolen und Oligoester, die durch Kondensationsreaktionen aus in der Lackchemie üblichen Rohstoffe hergestellt werden können. Als solche sind z.B. anzusehen:

- I. Alkohole mit 2 - 24, vorzugsweise 2 - 10 C-Atomen und 2 - 6 an nichtaromatische C-Atome gebundenen OH-Gruppen, z.B. Ethylenglykol, Propylen-glykole, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Butandiole, Neopentylglykol, Hexandiole, Hexantriole, Perhydrobisphenol, Dimethylolcyclohexan, Glycerin, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Mannit;
- II. Di- und Polycarbonsäuren mit 4 - 36 C-Atomen und 2 - 4 Carboxylgruppen, sowie deren veresterungsfähige Derivate, wie Anhydride und Ester, z.B. Phthalsäure(anhydrid), Isophthalsäure, Terephthalsäure, Hexahydroterephthalsäure, Hexahydroisophthalsäure, Alkyltetrahydrophthalsäuren, Endomethylentetrahydrophthalsäureanhydrid, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Dimerfettsäuren, Trimellithsäure, Pyromellithsäure, Azelainsäure;

III. Monocarbonsäuren mit 6 - 24 C-Atomen, z.B. Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, Benzoesäure, p.-tert.-Butylbenzoesäure, Hexahydrobenzoesäure, Monocarbonsäuregemische natürlicher Öle und Fette, wie Cocosölfettsäure, Sojaölfettsäure, Ricinenfettsäure, hydrierte und isomerisierte Fettsäuren, wie "Konjuvandel"-fettsäure sowie deren Gemische, wobei die Fettsäuren auch als Glyceride einsetzbar sind und unter Umesterung und/oder Dehydratisierung umgesetzt werden können;

10 IV. Einwertige Alkohole mit 1 - 18 C-Atomen, z.B. Methanol, Ethanol, Isopropanol, Cyclohexanol, Benzylalkohol, Isodecanol, Nonanol, Octanol, Oleylalkohol.

Die Polyester können auf an sich bekannte Weise durch Kondensation in einer Inertgasatmosphäre bei Temperaturen von 15 100 - 260 °C, vorzugsweise 130 - 220 °C, in der Schmelze oder in azeotroper Fahrweise gewonnen werden, wie z.B. in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl), Bd. 14/2, 1 - 5, 21 - 23, 40 - 44. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1963 oder bei C.R. Martens, Alkyd Resins, 51 - 59, Reinhold Plastics 20 Appl. Series, Reinhold Publishing Comp., New York, 1961 beschrieben ist.

Bevorzugte Acrylatharze, welche als OH-Komponente verwendet werden können, sind Homo- oder Copolymerisate, wobei z.B. folgende Monomere als Ausgangsprodukte gewählt werden können:

25 Ester der Acrylsäure und Methacrylsäure mit zweiwertigen, gesättigten, aliphatischen Alkoholen mit 2 - 4 C-Atomen, wie z.B. 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat, 4-Hydroxybutylacrylat und die entsprechenden Methacrylsäureester; Acrylsäure und Methacrylsäure; Acrylsäure- und Methacrylsäurealkylester mit 1 - 18, vorzugsweise 1 - 8 C-Atomen, in der Alkohol- 30

komponente, wie z.B. Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, Isopropylacrylat, n-Butylacrylat, tert.-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Stearylacrylat und die entsprechenden Methacrylsäureester; Acrylsäure- und Methacrylsäurecyclohexylester; Acrylnitril und Methacrylnitril; Acrylamid und Methacrylamid; N-Methoxymethyl(meth)acrylsäureamid.

Besonders bevorzugte Acrylatharze sind Copolymere aus

1. 0 - 50 Gew.-% Monoester der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit zwei- oder mehrwertigen Alkoholen, wie Butandiol-(1,4)-monoacrylat, Hydroxypropyl(meth)-acrylat, Diethylenglykolmonoacrylat, Hydroxyethyl-(meth)-acrylat; ferner Vinylglykol, Vinylthioethanol, Allylalkohol, Butan-diol-1,4-monovinylether;
2. 5 - 95 Gew.-% Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit einwertigen Alkoholen, die 1 bis 12 Kohlenstoffatome enthalten, wie z.B. Methylmethacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat oder 2-Ethylhexylacrylat;
3. 0 - 50 Gew.-% aromatische Vinylverbindungen, wie Styrol, α -Methylstyrol oder Vinyltoluol;
4. 0 - 20 Gew.-% andere Monomere mit funktionellen Gruppen, wie z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Itaconsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Maleinsäureanhydrid, Maleinsäurehalbester, Acrylamid, Methacrylamid, Acrylnitril oder N-Methylol-(meth)-acrylamid sowie Glycidyl(meth)acrylat, wobei der Anteil der Gruppe 1. und/oder 4. mindestens 5 Gew.-% beträgt.

Die Acrylatharze können nach den üblichen Methoden hergestellt werden, also durch Lösungs-, Suspensions-, Emulsions- oder Fällungspolymerisation; bevorzugt aber durch Substanzpolymerisation, die ihrerseits mittels UV Licht initiiert werden kann.

Als weitere Polymerisationsinitiatoren werden die üblichen Peroxide oder Azoverbindungen, wie z.B. Dibenzoylperoxid, tert.-Butylperbenzoat, oder Azodisobutyronitril verwendet. Das Molekulargewicht kann z.B. mit Schwefelverbindungen, 5 wie tert.-Dodecylmercaptan, geregelt werden.

Bevorzugte Polyether können z.B. durch Polyaddition von Epoxiden, wie Ethylenoxid, 3,3-Bis-(chlormethyl)-oxacyclobutan, Tetrahydrofuran, Styroloxid, dem Bis-(2,3-epoxypropyl)ether des Diphenylolpropans oder Epichlorhydrin mit sich selbst, z.B. in 10 Gegenwart von BF_3 oder durch Anlagerung dieser Epoxide, gegebenenfalls im Gemisch oder nacheinander, an Startkomponenten mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen, wie Alkohole oder Amine, z.B. Wasser, Ethylenglykol, Propylenglykol-(1,3) oder -(1,2), Pentamethylenglykol, Hexandiol, Decamethylenglykol, 15 Trimethylolpropan, 4,4'-Dihydroxydiphenyl-propan, Anilin, Ammoniak, Ethanolamin, Ethylendiamin, Di(β -hydroxypropyl)-methylamin, Di-(β -hydroxyethyl)-anilin, Hydrazin sowie aus hydroxyalkylierten Phenolen, wie z.B. O,O-Di-(β -hydroxyethyl)-resorcin, hergestellt werden.

20 Ebenso können hydroxylgruppenhaltige Polyurethane und/oder Polyharnstoffe eingesetzt werden.

Als Polyhydroxylverbindung können selbstverständlich Gemische mehrerer Stoffe eingesetzt werden.

Zu den Hilfsmitteln in den erfindungsgemäßen pulverförmigen 25 Bindemitteln zählen Pigmente und Füllstoffe sowie Substanzen zur Verbesserung des Verlaufs und zur Vermeidung von Oberflächenstörungen, wie z.B. Silikonöle, p-Toluolsulfonsäureamid, flüssige Acrylatharze und Weichmacher sowie Katalysatoren.

Geeignete Katalysatoren sind dieselben, die zur Herstellung 30 der Uretidion-Polyadditionsprodukte beschrieben wurden.

Die Erweichungspunkte der erfindungsgemäßen Polyurethan-Pulver-
lacke-Komponenten liegen so, daß sie sich bei Temperaturen
zwischen 80 °C und etwa 120 °C mit den zur Herstellung der
erfindungsgemäßen Überzugsmittel notwendigen Zusätze verar-
5 beiten lassen. Die Erweichungspunkte der Mischung liegen
andererseits so, daß sie zu nicht-klumpenden, frei-fließenden
Pulvern mit einer Teilchengröße von etwa 20 bis etwa 120 μ
vermahlen werden können.

Die pulverförmigen Überzugsmittel können in geeigneten Misch-
10 aggregaten, z.B. in Rührkesseln oder Mischschnecken (Extrudern),
hergestellt werden und zu Pulvern verarbeitet werden, die in
üblicher Weise, insbesondere nach dem elektrostatischen Pulver-
spritzverfahren (EPS-Verfahren) auf Unterlagen aufgetragen
werden.

15 Die Lackfilme härten durch Erhitzen auf Temperaturen oberhalb
120 °C, vorzugsweise zwischen etwa 160 °C und 200 °C, rasch zu
harten und glatten Überzügen aus.

7472/40-16

Herstellungsbeispiele

A Isocyanatkomponente

1) Herstellung des Uretdiongruppen-haltigen Isophorondiisocyanats

100 Gew.-T. IPDI wurden mit 1,0 Gew.-T. Tris-(dimethyl-amino)-phosphin
5 versetzt und 20 h bei Raumtemperatur stehen gelassen. Der NCO-Gehalt
dieses Gemisches nach dieser Zeit betrug 31 Gew.-%, d.h., daß ca. 40 %
des eingesetzten IPDI reagiert hatten. Anschließend wurde dieses Ge-
misch der Dünnschichtdestillation bei 130 °C und 0,1 Torr unterworfen.
Der Rückstand war katalysatorfrei und hatte einen NCO-Gehalt von 17,6 %.
10 Wurde der Rückstand 30 - 60 Minuten bei 180 °C erhitzt, so stieg der
NCO-Gehalt auf 37,1 - 37,7 %. Dieser "sogenannte Heißwert" war ein di-
rektes Maß für den Gehalt an Uretdiongruppen im Reaktionsprodukt.

2) Herstellung der IPDI-Uretdion-Addukte

Allgemeine Herstellungsvorschrift

15 Das gemäß A1 hergestellte IPDI-Uretdiondiisocyanat wird vorgelegt,
gegebenenfalls im Lösungsmittel wie Aceton, Methylenchlorid, Toluol
oder Xylol und auf 50 ° - 100 °C erwärmt. Unter starkem Rühren und
Inertgasatmosphäre fügt man dem Uretdiondiisocyanat das Glykol so zu,
daß die Reaktionstemperatur 110 °C nicht übersteigt. Die Umsetzung, die
20 durch titrimetrische NCO-Bestimmung kontrolliert wird, ist nach
2 - 5 Stunden bei ca. 100 °C beendet. Nach Abkühlen, gegebenenfalls Ab-
saugen und Trocknen und gegebenenfalls Zerkleinern der Reaktionsprodukte
erhält man schwach gelbliche, freifließende Pulver.
Vernetzeraddukte weisen bei 1760 - 1780 cm⁻¹ die charakteristische
25 intensive Bande der Uretdiongruppe auf.

Isocyanatkomponente

Ausgangskomponenten			Reaktionsprodukte			
Beisp. A2	IPDI-Uretidion Mol	Diol Mol	Gesamt- NCO-%	Frei- NCO-%	Schmelzpunkt °C	DTA °C
1	2	Butandiol 1	25,11	7,6	81 - 86	41 - 55
2	3	Butandiol 2	22,14	4,6	93 - 96	45 - 57
3	4	Butandiol 3	20,5	3,3	98 - 102	49 - 60
4	5	Butandiol 4	19,4	2,5	100 - 106	47 - 61
5	5,5	Butandiol 4,5	19,0	2,1	102 - 115	50 - 60
6	3	HD 2	21,1	4,4	76 - 81	45 - 55
7	4,5	HD 3,5	19,1	2,8	77 - 82	44 - 53
8	5	HD 4	18,9	2,4	80 - 85	47 - 58
9	3	MP* 2	20,9	4,6	75 - 78	44 - 55
10	5	MP* 4	18,6	2,7	80 - 84	47 - 57
11	4,5	NPG 3,5	19,3	2,7	81 - 86	48 - 57
12	4,5	DEG* 3,5	19,2	2,8	78 - 80	42 - 51
13	4,5	EG* 3,5	20,5	2,9	81 - 85	43 - 52
14	4	DAC 3	18,8	3,0	86 - 91	49 - 59
15	4,5	TMH-diol 3,5	18,0	2,5	75 - 81	42 - 51
MP * ≡ 3-Methylpentandiol-1,5; DEG * ≡ Diethylenglykol; EG * ≡ Ethylenglykol						

B PolyolkomponenteAllgemeine Herstellungsvorschrift

Die Ausgangskomponenten - Terephthalsäure (Ts), Dimethylterephthalat (DMT), Hexandiol-1.6 (HD), Neopentylglykol (NPG), 1,4-Dimethylolcyclohexan (DMC) und Trimethylolpropan (TMP) - wurden in einem Reaktor gegeben und mit Hilfe eines Ölbades erwärmt. Nachdem die Stoffe zum größten Teil aufgeschmolzen waren, wurden bei einer Temperatur von 160 °C 0,05 Gew.-% Di-n-butylzinn-oxid als Katalysator zugesetzt. Die erste Methanolabspaltung trat bei einer Temperatur von ca. 170 °C auf. Innerhalb 6 - 8 Stunden wurde die Temperatur auf 220 ° - 230 °C erhöht und innerhalb weiterer 12 - 15 Stunden die Reaktion zu Ende geführt. Der Polyester wurde auf 200 °C abgekühlt und durch Anlegen von Vakuum (1 mm Hg) innerhalb 30 - 45 Minuten weitgehend von flüchtigen Anteilen befreit. Während der gesamten Reaktionszeit wurde das Sumpfprodukt gerührt und ein schwacher N₂-Strom durch das Reaktionsgemisch geleitet.

Folgende Tabelle gibt Polyesterzusammensetzungen und die entsprechenden physikalischen und chemischen Kenndaten wider.

Polyester

Ausgangskomponenten							chemische und physikalische Kenndaten				
Beisp.	T _B Mol	DMT Mol	HD Mol	NPG Mol	DMC Mol	TMP Mol	OH-Zahl mg KOH/g	Säurezahl mg KOH/g	Schmelzp. °C	DTA °C	Viskos. b. 160°C mPa · s
1	9	9	3	13	3	1	50 - 56	3 - 4	ca. 70	ca. 50	~ 12000
2	6	7	4	7,1	2	1	44 - 48	3 - 4	ca. 75	ca. 50	~ 15000
3	6	6	4	5	3	1	48 - 52	3 - 4	ca. 80	ca. 55	~ 15000
4	14	14	8,75	13,5	5	3	49 - 53	3 - 4	ca. 75	ca. 50	~ 19000
5	12	12	6,75	11,5	5	3	56 - 61	3 - 4	ca. 80	ca. 55	~ 16000

0045994
0.2. 3670

C) Blockierungsmittelfreie Polyurethan-PulverlackeAllgemeine Herstellungsvorschrift

Die gemahlten Produkte, IPDI-Uretidion-Addukt, Polyester, Verlaufmittel*-
Masterbatch, Katalysator*-Masterbatch werden gegebenenfalls mit dem Weiß-
5 pigment und gegebenenfalls Füllstoffen, in einem Kollergang innig vermischt
und anschließend im Extruder bei 100 - 130 °C homogenisiert. Nach dem Er-
Kalten wird das Extrudat gebrochen und mit einer Stiftmühle auf eine Korn-
größe < 100 µ gemahlen. Das so hergestellte Pulver wird mit einer elektro-
statischen Pulverspritze bei 60 KV auf entfettete, gegebenenfalls
10 vorbehandelte Eisenbleche appliziert und in einem Umlufttrockenschrank bei
Temperaturen zwischen 160 ° und 200 °C eingebrannt.

Die IR-Spektren der Pulverlacke weisen keine NCO-Banden bei 2400 cm⁻¹ auf.
Die freien NCO-Gruppen haben während des Extrudierprozesses reagiert.

* Verlaufmittel-Masterbatch:

15 Es werden 10 Gew.-% des Verlaufmittels - ein handelsübliches Copolymeres von
Butylacrylat und 2-Äthylhexylacrylat - in dem entsprechenden Polyester in der
Schmelze homogenisiert und nach dem Erstarren zerkleinert.

* Katalysator-Masterbatch:

Es werden 5 - 10 Gew.-% des Katalysators, z.B. Dibutylzinndilaurat, in dem
20 entsprechenden Polyester in der Schmelze homogenisiert und nach dem Erstarren
zerkleinert.

Die Abkürzungen in den folgenden Tabellen bedeuten:

	SD	=	Schichtdicke in µm	
	HK	=	Härte n. König in sec	(DIN 53 157)
25	HB	=	Härte n. Buchholz	(DIN 53 153)
	ET	=	Tiefung n. Erichsen in mm	(DIN 53 156)
	GS	=	Gitterschnittprüfung	(DIN 53 151)
	GG 60 °	=	Messung des Glanzes n. Gardner	(ASTM-D 523)
	Imp. rev.	=	Impact reverse in inch·lb	

Beispiel 1Pigmentierter Lack

Nach den beschriebenen Verfahren wurde der Pulverlack mit folgender Rezeptur hergestellt, appliziert und zwischen 160° und 200 °C ein-
5 gebrannt.

628,85 Gew.-T. Polyester gemäß Beispiel B 1

151,15 Gew.-T. Urettdion-Isocyanat gemäß A 23

600,00 Gew.-T. Weißpigment (TiO₂)

75,00 Gew.-T. Verlaufmittel - Masterbatch

10 45,00 Gew.-T. Katalysator - Masterbatch

Einbrenn- bedingungen	Mechanische Kenndaten						
	SD	HK	HB	ET	GS	Imp.rev.	GG 60°
8'/200 °C	60 - 70	171	91	9,8 - 10,1	0	60	91
15 10'/200 °C	60 - 75	170	100	10,7 - 10,9	0	> 82	90
15'/200 °C	70 - 80	173	100	10,7 - 11,5	0	> 82	89
15'/180 °C	50 - 60	174	91	9,5 - 10,0	0	50	89
20'/180 °C	70 - 80	178	100	10,7 - 11,1	0	82	91
25'/180 °C	65 - 80	177	111	11,3 - 11,9	0	> 82	89
20 20'/170 °C	60 - 80	173	91	10,1	0	40	91
25'/170 °C	70 - 85	176	100	10,7 - 11,5	0	> 82	88
30'/170 °C	60 - 80	174	100	11,1 - 11,8	0	> 82	92
30'/160 °C	50 - 70	171	91	2,1 - 3,2	0	10	90
35'/160 °C	60 - 80	174	100	5,6 - 7,1	0	30	91

Beispiel 2

Pigmentierter Lack

Nach den beschriebenen Verfahren wurde der Pulverlack mit folgender Rezeptur hergestellt, appliziert und zwischen 160° und 200 °C ein-
5 gebrannt.

640,21 Gew.-T. Polyester gemäß Beispiel B 3
139,79 Gew.-T. Urettdion-Isocyanat gemäß A 23
600,00 Gew.-T. Weißpigment (TiO₂)
75,00 Gew.-T. Verlaufmittel - Masterbatch
10 45,00 Gew.-T. Katalysator - Masterbatch

Einbrenn- bedingungen		Mechanische Kenndaten						
Zeit/Temp.		SD	HK	HB	ET	GS	Imp.rev.	GG 60°
15	8'/200 °C	60 - 80	177	91	9,7 - 10,1	0	60	88
	10'/200 °C	70 - 90	176	100	11,4 - 12	0	> 82	90
	15'/200 °C	70 - 100	178	100	11,1 - 11,9	0	> 82	89
20	15'/180 °C	60 - 70	176	91	10,0 - 10,1	0	50	87
	20'/180 °C	55 - 75	178	100	10,8	0	> 82	90
	25'/180 °C	70 - 90	173	100	11,1	0	> 82	89
	20'/170 °C	50 - 80	174	91	9,2 - 9,7	0	40	88
	25'/170 °C	60 - 70	178	100	10,1	0	> 82	90
	30'/170 °C	70 - 80	174	111	11,4	0	> 82	87
	30'/160 °C	50 - 70	173	100	2,7 - 4,1	0	10	88
	35'/160 °C	70 - 80	178	111	6,8 - 7,4	0	30	89

Beispiel 3

Pigmentierter Lack

Nach den beschriebenen Verfahren wurde der Pulverlack mit folgender Rezeptur hergestellt, appliziert und zwischen 160° und 200 °C ein-
5gebrannt.

	620,00	Gew.-T. Polyester gemäß Beispiel B 5
	160,00	Gew.-T. Uretion-Isocyanat gemäß A 23
	600,00	Gew.-T. Weißpigment (TiO ₂)
	75,00	Gew.-T. Verlauffmittel - Masterbatch
10	45,00	Gew.-T. Katalysator - Masterbatch

Einbrenn- bedingungen		Mechanische Kenndaten						
Zeit/Temp.	SD	HK	HB	ET	GS	Imp.rev.	GG 60°	
15	8'/200 °C	50 - 70	172	100	8,5 - 9,1	0	50	85
	10'/200 °C	60 - 70	176	111	9,9 - 10,6	0	70	84
	15'/200 °C	55 - 85	177	111	10,4 - 10,9	0	> 82	86
20	15'/180 °C	70 - 80	173	91	7,9 - 9,1	0	50	86
	20'/180 °C	100 - 120	174	100	9,4 - 10,1	0	80	84
	25'/180 °C	95 - 105	172	100	10,1 - 10,5	0	> 82	85
	20'/170 °C	60 - 80	172	100	7,8 - 8,4	0	40	86
	25'/170 °C	70 - 90	178	91	9,7 - 10,1	0	70	84
	30'/170 °C	75 - 95	174	111	10,0 - 10,7	0	> 82	87
	30'/160 °C	50 - 70	170	91	1,8 - 3,1	0	10	84
	35'/160 °C	80 - 90	174	100	6,5 - 7,1	0	30	86

Beispiel 4

Pigmentierter Lack

Nach den beschriebenen Verfahren wurde der Pulverlack mit folgender Rezeptur hergestellt, appliziert und zwischen 160° und 200 °C ein-
5 gebrannt.

635,91 Gew.-T. Polyester gemäß Beispiel B 2
144,09 Gew.-T. Uretion-Isocyanat gemäß A 25
600,00 Gew.-T. Weißpigment (TiO₂)
75,00 Gew.-T. Verlaufmittel - Masterbatch
10 45,00 Gew.-T. Katalysator - Masterbatch

15

20

Einbrenn- bedingungen	Mechanische Kenndaten						
Zeit/Temp.	SD	HK	HB	ET	GS	Imp.rev.	GG 60°
8'/200 °C	60 - 80	174	91	8,9 - 9,4	0	40	84
10'/200 °C	70 - 90	172	100	10,1 - 10,4	0	80	86
15'/200 °C	65 - 85	170	91	10,4 - 10,8	0	> 82	87
15'/180 °C	50 - 70	171	100	8,0 - 8,4	0	50	83
20'/180 °C	70 - 80	174	100	9,1 - 10,4	0	70	86
25'/180 °C	75 - 95	176	91	10,1 - 10,9	0	80	84
20'/170 °C	60 - 70	174	100	8,1 - 8,3	0	60	82
25'/170 °C	70 - 90	174	111	9,0 - 9,8	0	70	84
30'/170 °C	50 - 70	176	100	10,1 - 10,7	0	80	83
30'/160 °C	60 - 80	170	91	4,1 - 5,6	0	20	81
35'/160 °C	70 - 90	174	100	5,1 - 6,1	0	30	84

Beispiel 5

Pigmentierter Lack

Nach den beschriebenen Verfahren wurde der Pulverlack mit folgender Rezeptur hergestellt, appliziert und zwischen 160° und 200 °C ein-
5 gebrannt.

652,63	Gew.-T. Polyester gemäß Beispiel B 1
127,37	Gew.-T. Uretdion-Isocyanat gemäß A 21
600,00	Gew.-T. Weißpigment (TiO ₂)
75,00	Gew.-T. Verlaufmittel - Masterbatch
10 45,00	Gew.-T. Katalysator - Masterbatch

Einbrenn- bedingungen		Mechanische Kenndaten						
Zeit/Temp.	SD	HK	HB	ET	GS	Imp.rev.	GG 60°	
15	8'/200 °C	60 - 80	174	100	9,1 - 9,8	0	70	86
	10'/200 °C	70 - 90	178	111	10,4 - 10,9	0	>82	84
	15'/200 °C	65 - 85	177	100	10,6 - 11,0	0	>82	85
20	15'/180 °C	60 - 70	176	91	9,0 - 9,4	0	60	87
	20'/180 °C	65 - 85	174	100	9,8 - 10,2	0	>82	83
	25'/180 °C	70 - 85	173	100	10,0 - 10,9	0	>82	84
	20'/170 °C	70 - 90	178	100	7,8 - 8,7	0	30	86
	25'/170 °C	85 - 100	172	91	9,4 - 9,5	0	70	84
	30'/170 °C	75 - 95	174	100	9,8 - 10,7	0	>82	85
	30'/160 °C	65 - 85	171	91	2,1 - 3,3	0	20	84
	35'/160 °C	70 - 80	176	91	4,8 - 6,1	0	30	87

Beispiel 6Pigmentierter Lack

Nach den beschriebenen Verfahren wurde der Pulverlack mit folgender Rezeptur hergestellt, appliziert und zwischen 160° und 200 °C ein-
5 gebrannt.

630,4 Gew.-T. Polyester gemäß Beispiel B 3
149,6 Gew.-T. Urettdion-Isocyanat gemäß A 28
600,0 Gew.-T. Weißpigment (TiO₂)
75,0 Gew.-T. Verlaufmittel - Masterbatch
10 45,0 Gew.-T. Katalysator - Masterbatch

Einbrenn- bedingungen	Mechanische Kenndaten						
Zeit/Temp.	SD	HK	HB	ET	GS	Imp.rev.	GG 60°
8'/200 °C	65 - 85	170	100	10,0 - 10,2	0	40	84
10'/200 °C	65 - 75	174	100	11,1 - 11,2	0	70	87
15'/200 °C	50 - 75	172	111	10,9 - 11,4	0	>82	85
15'/180 °C	50 - 70	174	100	9,1 - 9,4	0	30	83
20'/180 °C	65 - 80	171	91	10,5 - 11,1	0	70	86
25'/180 °C	70 - 90	176	100	10,7 - 10,9	0	80	84
20'/170 °C	60 - 80	172	100	8,7 - 9,1	0	20	84
25'/170 °C	70 - 90	171	100	9,2 - 9,4	0	60	87
30'/170 °C	65 - 85	177	111	9,8 - 10,1	0	80	86
30'/160 °C	70 - 90	170	100	2,1 - 2,8	0	10	85
35'/160 °C	65 - 90	172	91	4,8 - 6,2	0	20	82

Beispiel 7

Pigmentierter Lack

Nach den beschriebenen Verfahren wurde der Pulverlack mit folgender Rezeptur hergestellt, appliziert und zwischen 170° und 200 °C ein-
5 gebrannt.

	625,5	Gew.-T. Polyester gemäß Beispiel B 4
	154,5	Gew.-T. Uretdion-Isocyanat gemäß A 28
	600,0	Gew.-T. Weißpigment (TiO ₂)
	75,0	Gew.-T. Verlaufmittel - Masterbatch
10	45,0	Gew.-T. Katalysator - Masterbatch

Einbrenn- bedingungen		Mechanische Kenndaten						
Zeit/Temp.	SD	HK	HB	ET	GS	Imp.rev.	GG 60°	
15	8°/200 °C	70 - 90	172	91	9,1 - 9,8	0	60	84
	10°/200 °C	65 - 80	176	100	9,7 - 10,1	0	80	83
	15°/200 °C	60 - 85	177	91	10,1 - 10,5	0	> 82	84
20	15°/180 °C	55 - 75	175	100	8,4 - 8,9	0	30	86
	20°/180 °C	90 - 100	173	100	9,1 - 9,3	0	50	81
	25°/180 °C	70 - 80	178	100	9,5 - 10,6	0	80	85
	20°/170 °C	60 - 90	170	100	7,2 - 8,5	0	30	82
	25°/170 °C	70 - 100	174	91	7,9 - 9,1	0	40	87
	30°/170 °C	85 - 95	177	111	8,7 - 9,9	0	70	84

Beispiel 8

Pigmentierter Lack

Nach den beschriebenen Verfahren wurde der Pulverlack mit folgender Rezeptur hergestellt, appliziert und zwischen 160° und 200 °C ein-
5 gebrannt.

	628,4	Gew.-T. Polyester gemäß Beispiel B 3
	151,6	Gew.-T. Urettion-Isocyanat gemäß A 210
	600,0	Gew.-T. Weißpigment (TiO ₂)
	75,0	Gew.-T. Verlaufsmittel - Masterbatch
10	45,0	Gew.-T. Katalysator - Masterbatch

	Einbrenn- bedingungen	Mechanische Kenndaten						
	Zeit/Temp.	SD	HK	HB	ET	GS	Imp.rev.	GG 60°
15	8'/200 °C	70 - 90	175	100	9,8 - 10,5	0	70	88
	10'/200 °C	80 - 100	179	100	12	0	> 82	89
	15'/200 °C	70 - 80	176	111	11,7 - 11,9	0	> 82	91
20	15'/180 °C	75 - 90	177	100	10,4 - 10,6	0	80	91
	20'/180 °C	75 - 85	174	100	11,6 - 11,8	0	> 82	87
	25'/180 °C	70 - 85	178	100	11,7 - 12	0	> 82	89
	20'/170 °C	60 - 70	176	100	8,9 - 10,1	0	60	88
	25'/170 °C	65 - 85	178	100	10,1 - 10,9	0	80	91
	30'/170 °C	50 - 70	173	100	11,1 - 11,7	0	> 82	90
	30'/160 °C	60 - 80	174	100	3,1 - 3,8	0	20	89
	35'/160 °C	70 - 90	171	100	5,6 - 5,9	0	40	87

Beispiel 9

Pigmentierter Lack

Nach den beschriebenen Verfahren wurde der Pulverlack mit folgender Rezeptur hergestellt, appliziert und zwischen 160° und 200 °C ein-
5 gebrannt.

633,4 Gew.-T. Polyester gemäß Beispiel B 2
146,6 Gew.-T. Uretion-Isocyanat gemäß A 210
600,0 Gew.-T. Weißpigment (TiO₂)
75,0 Gew.-T. Verlauffmittel - Masterbatch.
10 45,0 Gew.-T. Katalysator - Masterbatch

15

20

Einbrenn- bedingungen	Mechanische Kenndaten						
Zeit/Temp.	SD	HK	HB	ET	GS	Imp.rev.	GG 60°
8'/200 °C	60 - 90	175	100	9,4 - 10,1	0	70	91
10'/200 °C	60 - 80	171	100	9,8 - 11,5	0	> 82	89
15'/200 °C	80 - 90	173	100	10,8 - 11,6	0	> 82	92
15'/180 °C	55 - 70	172	100	10,1 - 10,4	0	70	88
20'/180 °C	60 - 90	174	100	11,0 - 11,3	0	> 82	87
25'/180 °C	70 - 80	177	100	10,2 - 12	0	> 82	91
20'/170 °C	60 - 90	171	91	9,4 - 10,1	0	40	87
25'/170 °C	55 - 85	177	100	9,7 - 11,1	0	60	91
30'/170 °C	70 - 85	172	91	10 - 12	0	80	89
30'/160 °C	80 - 90	171	100	3,1 - 4,4	0	20	88
35'/160 °C	75 - 100	177	91	5,6 - 7,1	0	40	91

Beispiel 10

Pigmentierter Lack

Nach den beschriebenen Verfahren wurde der Pulverlack mit folgender Rezeptur hergestellt, appliziert und zwischen 160° und 200 °C ein-
5 gebrannt,

621,1	Gew.-T. Polyester gemäß Beispiel B 1
158,9	Gew.-T. Uretdion-Isocyanat gemäß A 211
600,0	Gew.-T. Weißpigment (TiO ₂)
75,0	Gew.-T. Verlaufmittel - Masterbatch
10 45,0	Gew.-T. Katalysator - Masterbatch

Einbrenn- bedingungen		Mechanische Kenndaten						
Zeit/Temp.	SD	HK	HB	ET	GS	Imp.rev.	GG 60°	
15	8'/200 °C	70 - 80	174	91	8,1 - 8,9	0	40	87
	10'/200 °C	75 - 100	176	100	9,9 - 10,9	0	80	89
	15'/200 °C	80 - 100	173	100	9,7 - 11,2	0	> 82	87
20	15'/180 °C	80 - 90	171	91	8,4 - 8,9	0	30	88
	20'/180 °C	70 - 100	176	91	10,1 - 11	0	70	91
	25'/180 °C	65 - 85	173	100	9,9 - 10,8	0	> 82	86
	20'/170 °C	70 - 90	170	100	7,9 - 9,1	0	40	89
	25'/170 °C	60 - 80	177	91	8,2 - 9,5	0	60	89
	30'/170 °C	55 - 85	174	100	8,8 - 10,0	0	70	87
	30'/160 °C	60 - 80	172	91	2,1 - 4,1	0	20	90
	35'/160 °C	70 - 85	175	100	5,1 - 6,0	0	30	87

Beispiel 11

Pigmentierter Lack

Nach den beschriebenen Verfahren wurde der Pulverlack mit folgender Rezeptur hergestellt, appliziert und zwischen 170° und 200 °C ein-
5 gebrannt.

611,2 Gew.-T. Polyester gemäß Beispiel B 5
168,8 Gew.-T. Uretion-Isocyanat gemäß A 212
600,0 Gew.-T. Weißpigment (TiO₂)
75,0 Gew.-T. Verlaufmittel - Masterbatch
45,0 Gew.-T. Katalysator - Masterbatch

10

Einbrenn- bedingungen		Mechanische Kenndaten					
Zeit/Temp.	SD	HK	HB	ET	GS	Imp.rev.	GG 60°
8'/200 °C	60 - 80	172	91	8,8 - 9,4	0	50	88
10'/200 °C	55 - 75	171	100	9,5 - 10,9	0	70	89
15'/200 °C	70 - 90	177	100	9,9 - 11,2	0	> 82	87
15'/180 °C	65 - 85	178	100	8,1 - 8,9	0	30	89
20'/180 °C	70 - 80	174	100	10,1 - 11	0	70	91
25'/180 °C	80 - 90	173	111	9,9 - 10,9	0	> 82	88
20'/170 °C	60 - 70	176	100	8,0 - 9,0	0	30	91
25'/170 °C	50 - 70	172	91	8,8 - 10,2	0	60	88
30'/170 °C	60 - 85	175	111	9,6 - 10,4	0	80	90

Beispiel 12Pigmentierter Lack

Nach den beschriebenen Verfahren wurde der Pulverlack mit folgender Rezeptur hergestellt, appliziert und zwischen 170° und 200 °C ein-5gebrannt.

	644,9	Gew.-T. Polyester gemäß Beispiel B 2
	135,1	Gew.-T. Uretion-Isocyanat gemäß A 213
	600,0	Gew.-T. Weißpigment (TiO ₂)
	75,0	Gew.-T. Verlaufmittel - Masterbatch
10	45,0	Gew.-T. Katalysator - Masterbatch

Einbrenn- bedingungen		Mechanische Kenndaten						
Zeit/Temp.		SD	HK	HB	ET	GS	Imp.rev.	GG 60°
15	8'/200 °C	70 - 90	174	91	9,1 - 9,8	0	70	91
	10'/200 °C	75 - 85	170	100	10,4 - 10,7	0	80	93
	15'/200 °C	60 - 80	176	91	10,2 - 11,5	0	> 82	89
	15'/180 °C	55 - 75	177	100	8,9 - 9,8	0	60	90
	20'/180 °C	60 - 80	172	111	10,1 - 11,0	0	> 82	89
	25'/180 °C	70 - 90	175	100	9,9 - 10,9	0	> 82	92
20	20'/170 °C	80 - 95	171	91	8,7 - 9,1	0	50	91
	25'/170 °C	70 - 90	178	100	9,4 - 10,8	0	70	88
	30'/170 °C	60 - 80	174	100	10,2 - 11,0	0	> 82	90

Beispiel 13

Pigmentierter Lack

Nach den beschriebenen Verfahren wurde der Pulverlack mit folgender Rezeptur hergestellt, appliziert und zwischen 160° und 200 °C ein-
5 gebrannt.

602,2 Gew.-T. Polyester gemäß Beispiel B 5
177,8 Gew.-T. Urettdion-Isocyanat gemäß A 215
600,0 Gew.-T. Weißpigment (TiO₂)
75,0 Gew.-T. Verläufmittel - Masterbatch
10 45,0 Gew.-T. Katalysator - Masterbatch

Einbrenn- bedingungen	Mechanische Kenndaten						
Zeit/Temp.	SD	HK	HB	ET	GS	Imp.rev.	GG 60°
8°/200 °C	60 - 70	170	91	8,7 - 9,1	0	60	91
10°/200 °C	50 - 80	174	100	9,5 - 10,1	0	80	88
15°/200 °C	70 - 90	177	111	10,1 - 11,0	0	> 82	90
15°/180 °C	65 - 70	176	100	8,6 - 9,1	0	50	89
20°/180 °C	80	175	111	9,4 - 10,1	0	> 82	93
25°/180 °C	85 - 90	171	111	10,1 - 11,2	0	80	91
20°/170 °C	70	173	100	8,1 - 9,5	0	60	90
25°/170 °C	60 - 70	178	91	10 - 11,1	0	> 82	89
30°/170 °C	80	174	111	9,7 - 10,5	0	> 82	93
30°/160 °C	95 - 105	176	91	3,2 - 4,5	0	30	87
35°/160 °C	70 - 90	179	100	6,1 - 7,5	0	50	91

Beispiel 14Pigmentierter Lack

Nach den beschriebenen Verfahren wurde der Pulverlack mit folgender Rezeptur hergestellt, appliziert und zwischen 160° und 200 °C ein-
5 gebrannt.

624,2 Gew.-T. Polyester gemäß Beispiel B3
155,8 Gew.-T. Urettdion-Isocyanat gemäß A 215
600,0 Gew.-T. Weißpigment (TiO₂)
75,0 Gew.-T. Verlaufmittel - Masterbatch
10 45,0 Gew.-T. Katalysator - Masterbatch

Einbrenn- bedingungen	Mechanische Kenndaten						
	Zeit/Temp.	SD	HK	HB	ET	GS	Imp.rev. GG 60°
15	8'/200 °C	60 - 80	175	91	8,9 - 9,4	0	60 88
	10'/200 °C	80	171	111	9,7 - 10,1	0	80 91
	15'/200 °C	70 - 90	179	100	10,0 - 11,5	0	> 82 93
20	15'/180 °C	80 - 100	176	111	8,4 - 8,9	0	50 92
	20'/180 °C	65 - 85	179	100	10,1 - 10,7	0	> 82 93
	25'/180 °C	60 - 70	178	111	9,6 - 10,1	0	80 88
	20'/170 °C	55 - 90	180	91	8,0 - 8,8	0	60 90
	25'/170 °C	70	175	100	9,7 - 10,4	0	70 87
	30'/170 °C	85 - 105	172	100	10,1 - 12	0	> 82 92
	30'/160 °C	90 - 110	174	100	3,1 - 3,8	0	20 92
	35'/160 °C	70 - 80	177	111	4,5 - 6,5	0	50 93

Beispiel 15Pigmentierter Lack

Nach den beschriebenen Verfahren wurde der Pulverlack mit folgender Rezeptur hergestellt, appliziert und zwischen 160° und 200 °C ein-
5 gebrannt.

638,2 Gew.-T. Polyester gemäß Beispiel B 1

141,8 Gew.-T. Uretion-Isocyanat gemäß A 22

600,0 Gew.-T. Weißpigment (TiO₂)

75,0 Gew.-T. Verlaufmittel - Masterbatch

10 45,0 Gew.-T. Katalysator - Masterbatch

Einbrenn- bedingungen	Mechanische Kenndaten						
	SD	HK	HB	ET	GS	Imp.rev.	GG 60°
8'/200 °C	80	178	91	8,7 - 9,2	0	70	85
15 10'/200 °C	70	172	100	10,2 - 10,4	0	80	86
15'/200 °C	60 - 80	177	100	11,1 - 11,7	0	> 82	83
15'/180 °C	55 - 85	176	100	8,2 - 9,4	0	60	86
20'/180 °C	70 - 90	171	111	9,4 - 10,1	0	> 82	84
25'/180 °C	80	173	100	10,2 - 11,0	0	> 82	87
20 20'/170 °C	60 - 80	179	111	8,0 - 8,8	0	40	84
25'/170 °C	70 - 90	180	100	10,1 - 10,5	0	70	86
30'/170 °C	70 - 80	177	111	9,7 - 10,9	0	> 82	87
30'/160 °C	80 - 85	174	91	2,1 - 4,5	0	20	86
35'/160 °C	70 - 80	176	100	4,7 - 5,6	0	30	85

Beispiel 16Pigmentierter Lack

Nach den beschriebenen Verfahren wurde der Pulverlack mit folgender Rezeptur hergestellt, appliziert und zwischen 160° und 200 °C ein-
5 gebrannt.

643,6 Gew.-T. Polyester gemäß Beispiel B 3
136,4 Gew.-T. Uretidion-Isocyanat gemäß A 26
600,0 Gew.-T. Weißpigment (TiO₂)
75,0 Gew.-T. Verlaufmittel - Masterbatch
10 45,0 Gew.-T. Katalysator - Masterbatch

Einbrenn- bedingungen	Mechanische Kenndaten						
Zeit/Temp.	SD	HK	HB	ET	GS	Imp.rev.	GG 60°
8°/200 °C	60 - 80	174	91	8,4 - 8,8	0	50	86
10°/200 °C	70 - 90	176	100	10,1 - 10,5	0	70	88
15°/200 °C	80	170	91	9,7 - 11,5	0	> 82	87
15°/180 °C	70	177	100	8,7 - 8,9	0	60	88
20°/180 °C	80	175	100	9,5 - 10,1	0	80	91
25°/180 °C	55 - 85	179	100	10,6 - 11,0	0	> 82	90
20°/170 °C	70	171	91	8,0 - 8,3	0	50	87
25°/170 °C	60 - 80	177	100	9,7 - 10,1	0	> 82	89
30°/170 °C	70 - 95	175	111	9,4 - 11,0	0	80	88
30°/160 °C	80	174	91	2,1 - 3,6	0	20	90
35°/160 °C	70	178	91	4,7 - 5,1	0	30	89

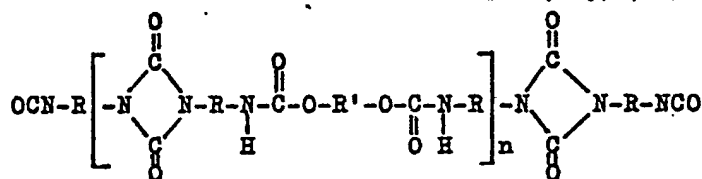
Die spritzfähigen, blockierungsmittelfreien Polyurethan-Pulver wiesen nach 7-tägiger Lagerung bei 40 °C eine sehr gute bis ausgezeichnete Rieselfähigkeit auf; nach 28-tägiger Lagerung noch gute Rieselfähigkeit.

Die Lackfilme waren homogen und nadelstich- und blasenfrei. Die Oberfläche ist gut bis sehr gut verlaufen. Je nach Funktionalität des Polyesters und freien NCO-Gehalt des Uretidion-Adduktes ist schwacher bis leichter Orangeschaleneffekt zu beobachten.

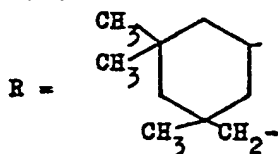
Die einjährige Freibewitterung im Industrieklima führt zu keiner Veränderung der Flexibilität, Härte und Haftung. Die Prüfung im Xenotest 450 LF nach bis zu 3000 Stunden gemäß DIN 53 231 führte zu ausgezeichneten Ergebnissen. Glanz, Härte, Flexibilität erfuhren keine Veränderung.

1. Verfahren zur Herstellung von blockierungsmittelfreien Polyurethan-Pulverlacken mit hoher Lagerstabilität, die oberhalb 120 °C härtbar sind auf Basis von linearen Uret-
diongruppen aufweisende Polyisocyanat-Additionsprodukte
5 mit endständig unblockierten NCO-Gruppen und Polyolen,
dadurch gekennzeichnet, daß

- a. lineare Uretdiongruppen aufweisende, endständig unblockierte Isophorondiisocyanat-Diol-Polyadditions-
Produkte, deren uretdionhaltiges Isophorondiisocyanat
10 in der Hitze zu > 98 % in Isophorondiisocyanat rückspalt-
bar ist, der folgenden Formel



worin



n ≥ 1 und

- 15 R' = zweiwertiger, aliphatischer, cycloaliphatischer;
araliphatischer oder aromatischer Kohlenwasser-
stoffrest des Diols bedeuten,

- mit einem NCO/OH-Verhältnis von 1 : 0,5 bis 1 : 0,9,
insbesondere 1 : 0,6 bis 1 : 0,8, einem Uretdion/Diol-
Molverhältnis 2 : 1 bis 6 : 5, vorzugsweise 3 : 2 bis
20 5 : 4, einem Gehalt an freiem Isocyanat bis 8 Gew.-%
und vorzugsweise < 5 Gew.-%, Molekulargewichten zwischen
500 und 4000, vorzugsweise zwischen 1450 und 2800,
und Schmelzpunkten ≥ 70 °C bis ≤ 130 °C, vorzugsweise
85 °C bis 120 °C mit

5 b. Polyhydroxylverbindungen mit einer OH-Funktionalität von $\approx 2,2$ bis $\approx 3,5$, vorzugsweise 2,5 bis 3,4, einem mittleren Molekulargewicht von 2000 - 4500, vorzugsweise 2300 - 3900, einer OH-Zahl von 30 bis 100 mg KOH/g, vorzugsweise 40 - 80 mg KOH/g, einer Viskosität von $< 80\,000$ mPa·s, vorzugsweise $< 30\,000$ mPa·s bei $160\,^{\circ}\text{C}$ und Schmelzpunkten zwischen $\geq 65\,^{\circ}\text{C}$ und $\leq 120\,^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise $75\,^{\circ}\text{C}$ - $100\,^{\circ}\text{C}$, und mit

10 c. in der Polyurethanchemie üblichen Additiven umgesetzt werden, wobei das Mengenverhältnis von a. und b. so gewählt wird, daß das NCO/OH-Verhältnis zwischen 0,8 : 1 bis 1,2 : 1 liegt.

2. Blockierungsmittelfreie, oberhalb $120\,^{\circ}\text{C}$ härtbare Polyurethan-Pulverlacke, hergestellt gemäß Anspruch 1.

7472/40-16



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

045994

Nummer der Anmeldung
EP 81 20 0890

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
D	FR - A - 2 268 840 (BAYER) * Seiten 23,24; Ansprüche 1-4; Seite 6; Zeile 18 - Seite 7, Zeile 11; Seite 9, Zeilen 13- 32; Seite 12, Zeilen 11-17; Seite 13, Zeilen 3-23 * & DE - A - 2 420 475 --	1,2	C 08 G 18/80 18/79 C 09 D 3/72 C 08 G 18/75
	FR - A - 2 221 481 (BAYER) * Seite 23; Ansprüche 1-4; Seite 5, Zeilen 12-23; Seite 7, Zei- len 11-27; Seite 9, Zeilen 23-35; Seite 10, Zeilen 31-38; Seite 12, Zeilen 21-37 * & DE - A - 2 312 391 ----	1,2	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.) C 08 G 18/79 18/80 C 07 D 229/00
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patent- familie, übereinstimmendes Dokument
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	27-11-1981	VAN PUymbROECK	

EPA form 1503.1 06.76